



No active tr.

Selected



RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

DELPHION

SEARCH

HOME

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwei

En

Derwent Record

View: [Expand Details](#) Go to: [Delphion Integrated View](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#)

Derwent Title: Catalytic hydrogenative decomposition of fluoro:halo:methane cpd. - in gas phase at relatively low temp. over supported noble metal catalyst with high selectivity for fluoro-hydro-carbon useful in fluoro-olefin prepn.

Original Title: DE4321762A1 Verfahren zur Spaltung von Fluor und anderer Halogen enthaltenden C_n-Verbindungen in der Gasphase

Assignee: BAYER AG Standard company
Other publications from [BAYER AG \(FARB\)](#)...

Inventor: BIELEFELDT D; LUI N; MARHOLD A;

Accession/Update: 1995-044178 / 199507

IPC Code: C07B 61/00 ; C07C 17/25 ; C07C 19/08 ; B01J 23/42 ; B01J 23/44 ; C07C 17/00 ; C07C 17/38 ;

Derwent Classes: A41; E16;

Manual Codes: A01-D12((Cyclo)aliphatic halides), E10-H03A3(F only, aliphatic, production), E10-H04B2(F + Cl only, aliphatic, use), E10-H04C4(Polychloroalkane, use), E11-Q02 (Removal, effluent treatment), N02-E(Ru, Rh, Os, Ir, Ag, Au - general), N02-F(Pd or Pt - general)

Derwent Abstract: (DE4321762A) Catalytic hydrogenative decomposition of fluorohalomethanes of formula CF_aHal_bH_c (I) is carried out in the gas phase in contact with a supported noble metal catalyst (II) at 150-380 deg. C (Hal = Cl and/or Br; 1, b = 1, 2 or 3; c = 0, 1 or 2; and a+b+c = 4).
Pref. (I) is CFCl₃, CF₂ClBr or CF₃Br. (II) consists of Pd or Pt on charcoal, Al₂O₃, SiO₂, silicates and/or spinels and pref. contains 0.1-5 wt% noble metal/l. Hydrogenation is carried out with 1-50 mole H₂/mole Hal₂ present in (I) at 0.1-16 bar and a GHSV of 10-2000 g/l.hr. The gas mixt. obtd. is cooled and scrubbed with water to remove HHal. Excess H₂ and any unreacted (I) is recycled, whilst (III) are sepd. by condensation under pressure.
Use - The process is esp. useful for environmentally friendly disposal of (I). It gives fluorohydrocarbons (III), which are useful for preparing fluoro-olefins used in polymer prodn.
Advantage - (III) are obtd. in high (over 98%) selectivity at relatively low temp, without using special reactors or special catalysts. If (I) contain only Cl or only Br, then aq. HCl or HBr recovered from the products is pure enough for the usual purposes.

Dwg.0/0

Family: [PDF Patent](#) Pub. Date Derwent Update Pages Language IPC Code

DE4321762A1 * 1995-01-12 199507 5 German C07C 17/25
Local appls.: [DE1993004321762](#) Filed:1993-06-30 (93DE-4321762)

JP07017881A = 1995-01-20 199513 5 English C07C 19/08

?INPADOC [Show legal status actions](#)

Legal Status:

?First Claim: [Show all claims](#) 1. Verfahren zur Spaltung von Fluor und anderes Halogen enthaltenden C₁-Verbindungen durch die Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man Fluor-Halogen-Verbindungen der Formel (I) CF_aHal_bH_c (I), in der Hal für Chlor und/oder Brom steht und
 a 1, 2 oder 3,
 b 1, 3 oder 3 und
 c Null, 1 oder 2 bedeutet und
 die Beziehung a + b + c = 4 gilt,
 in der Gasphase mit Wasserstoff in Gegenwart eines Edelmetall-Träger-Katalysators bei 150 bis 380°C in Kontakt bringt.

?Priority Number:

Application Number	Filed	Original Title
DE1993004321762	1993-06-30	VERFAHREN ZUR SPALTUNG VON FLUOR UND ANDERES HALOGEN ENTHALTENDEN C 1 -VERBINDUNGEN IN DER GASPHASE

?Chemical Indexing Codes: [Show chemical indexing codes](#)

?Markush Compound Numbers: [Show Markush numbers](#)

?Extended Polymer Index: [Show extended polymer index](#)

?Unlinked Registry Numbers: 1544U 1694U

?Related Accessions:

Accession Number	Type	Derwent Update	Derwent Title
C1995-019973	C		
1 item found			

?Title Terms: CATALYST HYDROGENATION DECOMPOSE FLUORO HALO METHANE COMPOUND GAS PHASE RELATIVELY LOW TEMPERATURE SUPPORT NOBLE METAL CATALYST HIGH SELECT FLUORO HYDRO CARBON USEFUL FLUORO OLEFIN PREPARATION

Pricing [Current charges](#)

Derwent Searches: [Boolean](#) | [Accession/Number](#) | [Advanced](#)

Data copyright Thomson Derwent 2003

THOMSON

Copyright © 1997-2004 The Thomson Group
[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#)

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 43 21 762 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 07 C 17/25
C 07 C 19/08
C 07 C 17/38
B 01 J 23/44
B 01 J 23/42
// B 01 J 21/18, 23/04,
21/04, 21/10

⑯ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:
Bielefeldt, Dietmar, Dipl.-Chem. Dr., 40883 Ratingen, DE;
Lui, Norbert, Dipl.-Chem. Dr., 51061 Köln, DE;
Marhold, Albrecht, Dipl.-Chem. Dr., 51373 Leverkusen, DE

⑯ Verfahren zur Spaltung von Fluor und anderes Halogen enthaltenden C₁-Verbindungen in der Gasphase

⑯ Fluor und anderes Halogen enthaltende C₁-Verbindungen werden in besonders vorteilhafter Weise durch die Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren gespalten, wenn man Edelmetall-Träger-Katalysatoren einsetzt und bei 150 bis 380°C arbeitet.

DE 43 21 762 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11.94 408 062/152

DE 43 21 762 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein besonders vorteilhaftes Verfahren zur Spaltung von Fluor und anderes Halogen enthaltenden C_1 -Verbindungen durch Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren.

5 Es ist bereits bekannt, daß man perhalogenierte Fluor und anderes Halogen enthaltende C_2 - bis C_{10} -Verbindungen durch die Reaktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Metallphosphaten, die auf einem aktivierte Aluminiumoxidträger angebracht sind, bei 500 bis 1100°F (ca. 260 bis 593°C) spalten kann. Bei diesem Verfahren entstehen fluorhaltige Olefine (siehe US-A 3 636 173), die aus C_1 -Verbindungen nicht entstehen können.

10 Weiterhin ist bekannt, daß man Fluoroform (= CF_3H) herstellen kann, indem man ein Halogentrifluormethan bei 800 bis 1500°F (ca. 427 bis 816°C) in einem Reaktionsraum, mit Wasserstoff reagieren läßt, wobei der Reaktionsraum leer ist, keine Ausbuchtungen enthält und eine innere Oberfläche aufweist, die aus Palladium, Platin, Kupfer, Silber und/oder Gold besteht. Neben der Verwendung spezieller und teurer Reaktionsgefäß und der Beschränktheit des Verfahrens auf den Einsatz von Trifluorchlor-, -brom- und -iodmethan ist die aufzuwendende hohe Temperatur nachteilig.

15 Es wurde nun ein Verfahren zur Spaltung von Fluor und anderes Halogen enthaltenden C_1 -Verbindungen durch die Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Fluor-Halogen-Verbindungen der Formel (I)

20 $CF_aHal_bH_c$ (I),

25 in der
Hal für Chlor und/oder Brom steht und
a 1, 2 oder 3,
b 1, 3 oder 3 und

30 c Null, 1 oder 2 bedeutet und
die Beziehung a + b + c = 4 gilt,
in der Gasphase mit Wasserstoff in Gegenwart eines Edelmetall-Träger-Katalysators bei 150 bis 380°C in Kontakt bringt.

35 In die erfindungsgemäße Spaltreaktion kann man vorzugsweise Fluor-Halogen-Verbindungen der Formel (II) einsetzen,

40 CF_dHal_e (II),

45 in der
Hal für Chlor und/oder Brom steht,
d 1, 2 oder 3 und
e 1, 2 oder 3 bedeutet und
die Beziehung d + e = 4 gilt.

50 Besonders bevorzugt setzt man in die erfindungsgemäße Spaltreaktion Monofluor-trichlormethan, Difluor-chlormethan und Trifluor-monobrommethan ein.

Als Wasserstoff kann handelsüblicher Wasserstoff eingesetzt werden. Bezogen auf ein Mol Hal₂, das in der eingesetzten Verbindung der Formel (I) enthalten ist, kann man beispielsweise 1 bis 50 Mol Wasserstoff einsetzen. Vorzugsweise liegt diese Menge im Bereich 2 bis 20 Mol.

55 Als Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren kommen insbesondere solche in Betracht, die Palladium oder Platin enthalten. Als Trägermaterialien sind beispielsweise Kohlen (wie Aktivkohle, Knochenkohle etc.), Aluminiumoxide, Kieselsäuren, Silikate, Spinelle und Mischungen geeignet, die eine oder mehrere dieser Komponenten enthalten. Bevorzugt sind Palladium-Katalysatoren auf Kohleträgern, Palladium-Katalysatoren auf Lithium-Aluminium-Spinell-Trägern und Platin-Katalysatoren auf Magnesium-Aluminium-Spinell-Trägern.

Die Katalysatoren können beispielsweise 0,1 bis 5 Gew.-% Edelmetall pro Liter enthalten. Vorzugsweise enthalten sie 0,2 bis 2 Gew.-% Edelmetall pro Liter.

Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise im Bereich 300 bis 350°C.

Die erfindungsgemäße Spaltreaktion kann bei den verschiedensten Drucken durchgeführt werden, beispielsweise bei 0,1 bis 16 bar. Bevorzugt sind Drucke im Bereich 1 bis 5 bar. Besonders bevorzugt ist Normaldruck. Druck und Temperatur sind jedoch so aufeinander abzustimmen, daß die Verbindungen der Formel (I) in der Gasphase mit dem Katalysator in Kontakt kommen.

60 Pro Liter Katalysator und Stunde kann man beispielsweise 10 bis 2000 g einer Verbindung der Formel (I) über den Katalysator leiten. Vorzugsweise liegt die Katalysatorbelastung bei 50 bis 500 g · 1⁻¹ · h⁻¹. Man kann auch in Gegenwart von Inertgasen arbeiten.

65 Das den Reaktionsraum verlassende Gasgemisch kann man beispielsweise so aufarbeiten, daß man es zuerst abkühlt, mit Wasser den erhaltenen Halogenwasserstoff auswäscht, überschüssigen Wasserstoff und gegebenenfalls nicht umgesetztes Ausgangsmaterial zurückführt und den erhaltenen Fluorkohlenwasserstoff durch Druckkondensation abtrennt.

Wenn nur Chlor oder nur Brom enthaltende Verbindungen der Formel (I) eingesetzt werden, dann ist die erhaltene wäßrige Halogenwasserstoffsäure so rein, daß sie den üblichen Verwendungen zugeführt werden kann. Aus dem erhaltenen Fluor-Kohlenwasserstoff kann man Fluor-Olefine herstellen, die als Polymerbaustein verwendet werden können.

65 Die erfindungsgemäße Spaltreaktion liefert aus dem Einsatzmaterial der Formel (I) die entsprechende Fluor-kohlenwasserstoff-Verbindung der Formel (III)

CF_fH_g (III)

in der

f 1, 2 oder 3 und

g 1, 2 oder 3 bedeutet und

die Beziehung f + g = 4 gilt,

und die dem im Einsatzmaterial der Formel (I) enthaltenen Hal entsprechende Halogenwasserstoffsäure.

5

Die erfundungsgemäße Spaltreaktion zeichnet sich dadurch aus, daß bei relativ niedrigen Temperaturen Fluorkohlenwasserstoffe in hohen Selektivitäten (i.a. über 98%) gebildet werden. Sie erfordert außerdem keine speziellen Reaktionsgefäße oder spezielle Katalysatoren. Die erfundungsgemäße Spaltreaktion eignet sich deshalb besonders zu umweltfreundlichen Entsorgungen von Fluor und andere Halogene enthaltenden C₁-Verbindungen.

10

Beispiele

15

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Ein senkrecht stehendes, beheizbares Quarzrohr mit Wasserstoffzuleitung wurde mit 200 ml des jeweils angegebenen Katalysators gefüllt. Das Zudosieren des Edukts erfolgte über eine Dosierpumpe, das Zudosieren des Wasserstoffs mittels eines Rotameters. Nach Spülung und Trocknung des Katalysators mit Stickstoff bei Normaldruck wurde das Edukt und der Wasserstoff (beides gasförmig) in den jeweils angegebenen Menge bei der jeweils angegebenen Temperatur durch das Quarzrohr geleitet. Das das Quarzrohr verlassende Reaktionsgemisch wurde bei 0 bis 20°C mit Wasser gestript und der Gehalt der wäßrigen Phase an Halogenwasserstoffsäure durch Titration bestimmt. Die nicht wasserlöslichen Anteile wurden bei -196°C kondensiert und anschließend gaschromatographisch analysiert.

20

Gemäß diesem Verfahren wurden die in der folgenden Tabelle zusammengefaßten Beispiele durchgeführt:

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Beispiel Nr.	Edukt	Katalysator	Temp. [°C]	Belastung [g/l · h]	Molver- hältnis H ₂ /Edukt	Umsatz [%]	Selektivität [%]
							Jeweils über 98 %
1	CF ₃ Br	0,5 % Pd/C	350	132,5	2,8	87,4	
2	CF ₃ Br	0,5 % Pd/C	350	140	10,6	89,9	
3	CF ₃ Br	1,8 % Pt/Li-Al-Spinell	350	142,1	5,2	42,0	
4	CF ₃ Br	1,8 % Pt/Li-Al-Spinell	250	138,0	10,8	24,0	
5	CF ₃ Br	1 % Pt/Mg-Al-Spinell	350	136,5	5,3	20,7	
6	CF ₃ Br	1 % Pt/Mg-Al-Spinell	350	138,6	10,5	29,6	
7	CF ₂ ClBr	0,5 % Pd/C	350	154,5	11,0	88,0	
8	CF ₂ ClBr	0,5 % Pd/C	350	138,0	5,1	85,0	
9	CF ₃ Br	0,4 % Pt/C	350	159,4	4,7	71,0	

Tabelle

Patentansprüche

1. Verfahren zur Spaltung von Fluor und anderes Halogen enthaltenden C₁-Verbindungen durch die Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man Fluor-Halogen-Verbindungen der Formel (I)



in der

Hal für Chlor und/oder Brom steht und

a 1, 2 oder 3,

b 1, 3 oder 3 und

c Null, 1 oder 2 bedeutet und

die Beziehung $a + b + c = 4$ gilt,
in der Gasphase mit Wasserstoff in Gegenwart eines Edelmetall-Träger-Katalysators bei 150 bis 380°C in Kontakt bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Monofluortrichlormethan, Difluorchlorbrommethan oder Trifluor-monobrommethan einsetzt.

5

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man pro Mol Hg_2 , das in der eingesetzten Verbindung der Formel (I) enthalten ist, 1 bis 50 Mole Wasserstoff einsetzt.

10

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren einsetzt die als Edelmetalle Palladium oder Platin und als Trägermaterialien Kohlen, Aluminiumoxide, Kiesel säuren, Silikate, Spinelle oder Mischungen enthalten, die eine oder mehrere dieser Komponenten enthalten.

15

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator 0,1 bis 5 Gew.-% Edelmetall pro Liter enthält.

20

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man es bei Drucken im Bereich von 0,1 bis 16 bar durchführt.

25

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man es bei einer Belastung des Katalysators von 10 bis 2000 g einer Verbindung der Formel (I) pro Liter Katalysator und pro Stunde durchführt.

30

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das den reaktionsverlassende Gasgemisch aufarbeitet, indem man es zunächst abkühlt, mit Wasser den erhaltenen Halogenwasserstoff auswäscht, überschüssigen Wasserstoff und gegebenenfalls vorhandenes nicht umgesetztes Ausgangsmaterial zurückführt und den erhaltenen Fluorkohlenwasserstoff durch Druckkondensation abtrennt.

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -